

396.43102X00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): MORI, et al.
Serial No.: Not assigned
Filed: September 12, 2003
Title: POLYESTER-BASED RESIN COMPOSITION
Group: Not assigned

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

September 12, 2003

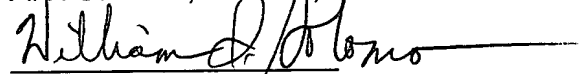
Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on Japanese Application No.(s) 2002-270382 filed September 17, 2002.

A certified copy of said Japanese Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP



William I. Solomon
Registration No. 28,565

WIS/amr
Attachment
(703) 312-6600

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 9月17日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-270382

[ST.10/C]:

[JP 2002-270382]

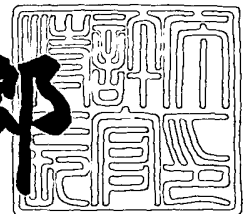
出 願 人
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

2003年 5月 6日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3032957

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002-237

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 67/02

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

【氏名】 森 晃

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

【氏名】 山本 幸司

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100117891

【弁理士】

【氏名又は名称】 永井 隆

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102335

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル系樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メタキシリレンジアミンを 7 0 モル % 以上含むジアミン成分とアジピン酸を 7 0 モル % 以上含むジカルボン酸成分とを重縮合して得られ、且つリン化合物を含むポリアミド樹脂 (A) と、アンチモン化合物をアンチモン原子濃度として 5 0 ~ 4 0 0 p p m 含むポリエステル樹脂 (B)、およびポリアミド樹脂 (A) 中に含まれるリン化合物と反応し得る化合物 (C) を溶融混合してなるポリエステル系樹脂組成物 (D) であって、ポリエステル系樹脂組成物 (D) 中のポリアミド樹脂 (A) の濃度 (M 1) が 3 ~ 4 0 質量 %、ポリエステル樹脂 (B) の濃度 (M 2) が 6 0 ~ 9 7 質量 % の範囲であり、下記の式 1 および式 2 の関係を満足し、且つポリエステル系樹脂組成物 (D) をペレット化した際のペレットの明度が 4 2 以上であることを特徴とするポリエステル系樹脂組成物。

【数 1】

$$P 1 \times M 1 / 1 0 0 \times B 1 \times M 2 / 1 0 0 \geq 4 5 0 \quad (式 1)$$

$$C 2 / P 2 \geq 2 \quad (式 2)$$

式中において、

P 1 : ポリアミド樹脂 (A) 中のリン原子濃度 (p p m)

B 1 : ポリエステル樹脂 (B) 中のアンチモン原子濃度 (p p m)

P 2 : ポリアミド樹脂 (A) 中に含まれるリン化合物のイオン等量

C 2 : リン化合物と反応し得る化合物 (C) のイオン等量

【請求項 2】 ポリアミド樹脂 (A) が、メタキシリレンジアミンを 9 0 モル % 以上含むジアミン成分と、アジピン酸を 9 0 モル % 以上含むジカルボン酸成分とを重縮合して得られたものである請求項 1 記載のポリエステル系樹脂組成物。

【請求項 3】 ポリアミド樹脂 (A) に含まれるリン化合物が、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の次亜リン酸塩である請求項 1 記載のポリエステル系樹脂組成物。

【請求項 4】 ポリエステル樹脂 (B) が、テレフタル酸を 7 0 モル % 以上含むジカルボン酸成分と、エチレングリコールを 7 0 モル % 以上含むジオール成分とを重縮合して得られたものである請求項 1 記載のポリエステル系樹脂組成物。

【請求項 5】ジカルボン酸成分が、イソフタル酸を 1 ～ 1 0 モル % 含むものである請求項 4 記載のポリエステル系樹脂組成物。

【請求項 6】リン化合物と反応し得る化合物 (C) が、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属から選ばれる少なくとも 1 種を含む塩基性化合物であり、且つ該化合物の pK_b 値が 4 . 5 以上である請求項 1 記載のポリエステル系樹脂組成物。

【請求項 7】請求項 1 記載のポリエステル系樹脂組成物 (D) からなる層を少なくとも一層有する成形体。

【請求項 8】請求項 1 記載のポリエステル系樹脂組成物 (D) からなる層の厚みが、0 . 0 0 3 ～ 5 m m の範囲である請求項 7 記載の成形体。

【請求項 9】成形体が、フィルム状又はシート状である請求項 7 記載の成形体。

【請求項 1 0】請求項 1 記載のポリエステル系樹脂組成物 (D) を成形して得られる包装容器。

【請求項 1 1】包装容器が、2 m m 以上の厚みの口栓部を有する中空成形体である請求項 1 0 記載の包装容器。

【請求項 1 2】包装容器が、ポリエステル系樹脂組成物 (D) を射出成形後、ブロー成形して得られたものである請求項 1 0 又は 1 1 記載の包装容器。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリアミド樹脂とポリエステル樹脂からなる樹脂組成物、それからなる成形体及び包装容器に関する。詳しくは、リン化合物を含有する特定のポリアミド樹脂と、アンチモン化合物を含有するポリエステル樹脂及びポリアミド樹脂中に含まれるリン化合物と反応し得る化合物を溶融混合して得られる樹脂組成物であって、ポリエステル樹脂のみでは不十分であったガスバリアー性を改善でき、かつ前記樹脂組成物において従来問題であった黒ずみによる外観不良を解消することが可能な樹脂組成物、それからなる成形体及び包装容器に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

芳香族ジカルボン酸化合物と脂肪族ジオール化合物をモノマーとして使用して得られるポリマー、例えばポリエチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル樹脂（以下「ポリエステル樹脂」ということがある）は、透明性、機械的性能、溶融安定性、耐溶剤性、保香性、リサイクル性等に優れるという特長を有することから、現在フィルム、シート、中空容器等の各種包装材料に広く利用されている。しかしながら、ポリエステル樹脂は酸素、炭酸ガス等に対するガスバリアー性が必ずしも十分ではないため、ポリエステル樹脂からなる包装容器の利用範囲には制限があった。ポリエステル樹脂のガスバリアー性を改善する手段としては、酸化アルミニウムや酸化珪素をポリエステル樹脂からなる成形体や包装容器に蒸着したり、あるいはポリエステル樹脂よりも高いガスバリアー性能を有する樹脂をポリエステル樹脂からなる成形体や包装容器に塗布あるいは積層する等の手段が挙げられるが、複雑な製造工程を必要としたり、リサイクル性や機械的性能が損なわれる等の問題点があるため、その利用範囲は限定されたものであった。

【 0 0 0 3 】

上記のような問題を解決しつつ、ポリエステル樹脂のガスバリアー性を改善する手段として、高いガスバリアー性を有する熱可塑性樹脂をポリエステル樹脂に溶融混合する方法が挙げられる。高いガスバリアー性を有する樹脂の一つとしエチレンービニルアルコール共重合樹脂が挙げられるが、エチレンービニルアルコール共重合樹脂は、その分子構造の特徴からポリエステル樹脂との相溶性に乏しく、両樹脂を混合してなる樹脂組成物は白濁し、ポリエステル樹脂の特徴である透明性を損なう欠点があった。またエチレンービニルアルコール共重合樹脂はポリエステル樹脂と比較して結晶性が高いため、ポリエステル樹脂の延伸性を損なう傾向にあり、二軸延伸フィルムやブローボトル等の延伸工程を必須とする包装容器への利用は困難であった。さらにポリエステル樹脂における最適な加工温度では、エチレンービニルアルコール共重合樹脂は急激に熱劣化する傾向にあるため、ポリエステル樹脂の加工安定性を損なう等の問題点があった。

【 0 0 0 4 】

エチレンービニルアルコール共重合体以外のガスバリアー性樹脂としては、ナイロン 6，ナイロン 6 6 等に代表されるポリアミド樹脂が挙げられるが、とりわけメタキシリレンジアミンを主成分とするジアミン成分とアジピン酸を主成分とするジカルボン酸成分とを重合して得られるメタキシリレンアジパミドはガスバリアー性に優れるポリアミド樹脂である。メタキシリレンアジパミドは他のポリアミド樹脂と比較して高いガスバリアー性を有する上に、ポリエステル樹脂の中でも特に広く利用されているポリエチレンテレフタレートとガラス転移温度、融点、結晶性が近似していることから、ポリエステル樹脂の加工安定性を損なうことがない。このことから、ポリエステルのガスバリアー性を改善するための材料として、メタキシリレンアジパミドは非常に適した樹脂であるといえる。なお、市販されているメタキシリレンアジパミド（例えば、三菱瓦斯化学株式会社製、商品名：MX ナイロン）は熔融加工時の樹脂の着色を防止するために、リン原子濃度として数百 ppm のリン化合物を含むことがある。

【 0 0 0 5 】

一方、ポリエステルの製造方法においては、モノマーの重合速度を速めるためにゲルマニウム原子やアンチモン原子を含む金属触媒を添加するのが一般的である。金属触媒のうち、アンチモン原子を含む化合物を触媒として使用し製造されたポリエステル樹脂を成形して得られる成形品は、アンチモン化合物が還元されて金属アンチモンの析出による僅かな黒ずみを呈することが知られているため、成形品の商品価値を損なわないようにアンチモン化合物の使用量を制限することで黒ずみを抑制している。しかしながら、アンチモン化合物を含有するポリエステル樹脂のガスバリアー性を改善するためにメタキシリレンアジパミドを混合し熔融混練後成形して得られる成形品は、メタキシリレンアジパミドを添加していないポリエステル樹脂からなる成形品に比較して、メタキシリレンアジパミド中のリン化合物による金属アンチモンの析出に起因する黒ずみが大幅に増すために、外観が重要視される食品用途等の包装材料や包装容器においてはその商品価値が大幅に低下する欠点があった。

【 0 0 0 6 】

従来技術として、主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートである熱可塑性ポリエステル樹脂にポリアミド樹脂を含有させたガスバリアー性の優れた中空成形体が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、当該発明は単にポリアミド樹脂によりガスバリアー性の改善を提案したものであり、本発明でいうポリアミド樹脂のリン原子濃度と成形体の黒ずみの抑制に関する記載は一切されていない。また、ポリエチレンテレフタレート樹脂にメタキシリレンジアミンとアジピン酸を主成分として得られるナイロンを混合した合成樹脂製耐熱壘体の製造方法が提案されている（例えば、特許文献2参照。）が、当該発明は耐熱壘体の成形の改善に関するものであり、本発明でいうポリアミド樹脂のリン原子濃度と成形体の黒ずみの抑制に関する記載は一切されていない。

【0007】

【特許文献1】

特公平4-54702号公報

【特許文献2】

特公平6-78094号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の課題を解消し、アンチモン原子を含む化合物を触媒として使用し製造されたポリエステル樹脂とリン化合物を含む特定のポリアミド樹脂とからなり、ガスバリアー性に優れ、かつ黒ずみの増加を抑制した樹脂組成物、それからなる成形体及び包装容器を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記の課題の解決方法について鋭意検討した結果、アンチモン原子を含む化合物を触媒として使用し製造されたポリエステル樹脂に混合されるポリアミド樹脂に関し、ポリアミド樹脂に含まれるリン化合物に由来するリン原子濃度と配合量の関係を一定の範囲に設定したリン化合物と反応し得る化合物を存在させることで、リン原子を不活性化し黒ずみの増加を抑制し、かつガスバリアー性に優れたポリエステル系樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成

するに至った。

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明は、メタキシリレンジアミンを70モル%以上含むジアミン成分とアジピン酸を70モル%以上含むジカルボン酸成分とを重縮合して得られ、且つリン化合物を含むポリアミド樹脂（A）と、アンチモン化合物をアンチモン原子濃度として50～400ppm含むポリエステル樹脂（B）、およびポリアミド樹脂（A）中に含まれるリン化合物と反応し得る化合物（C）を溶融混合してなるポリエステル系樹脂組成物（D）であって、ポリエステル系樹脂組成物（D）中のポリアミド樹脂（A）の濃度（M1）が3～40質量%、ポリエステル樹脂（B）の濃度（M2）が60～97質量%の範囲であり、下記の式1および式2の関係を満足し、且つポリエステル系樹脂組成物（D）をペレット化した際のペレットの明度が42以上であることを特徴とするポリエステル系樹脂組成物に関する。

【数2】

$$P1 \times M1 / 100 \times B1 \times M2 / 100 \geq 450 \quad (\text{式1})$$

$$C2 / P2 \geq 2 \quad (\text{式2})$$

式中において、

P1：ポリアミド樹脂（A）中のリン原子濃度（ppm）

B1：ポリエステル樹脂（B）中のアンチモン原子濃度（ppm）

P2：ポリアミド樹脂（A）中に含まれるリン化合物のイオン等量

C2：リン化合物と反応し得る化合物（C）のイオン等量

尚、本明細書において、ppmは質量ppmを意味する。

また、本発明は、前記ポリエステル系樹脂組成物を利用してなる成形体および包装容器に関する。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明について詳しく説明する。ポリエステル樹脂（B）は芳香族ジカルボン酸化合物を主成分とするジカルボン酸成分と脂肪族ジオール化合物を主成分とするジオール成分を重縮合して得られるものである。

ポリエステル樹脂（B）のジカルボン酸成分として用いる芳香族ジカルボン酸

化合物としては、テレフタル酸、イソフタル酸等のベンゼンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、3, 4'-ビフェニルジカルボン酸等のビフェニルジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体が例示でき、これらの中でもテレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸および4, 4'-ビフェニルジカルボン酸が好ましく用いられる。これらの芳香族ジカルボン酸化合物の、ジカルボン酸成分全体に対する割合は、60モル%以上が好ましく、より好ましくは70モル%以上である。また、ジカルボン酸成分にテレフタル酸を使用する場合、ジカルボン酸成分中に占めるテレフタル酸の割合は70モル%以上、好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上である。更に、ジカルボン酸成分として、テレフタル酸に加えてイソフタル酸を使用する場合、その割合はジカルボン酸成分の総量に対して1～10モル%、好ましくは1～8モル%、更に好ましくは1～6モル%である。イソフタル酸をジカルボン酸成分として上記に示した量を添加して得た共重合樹脂は結晶化速度が遅くなり、成形性を向上させることが可能となる。更に本発明において、ポリエステル樹脂(B)を製造する際には、本発明の目的を損なわない範囲でアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸や、安息香酸、プロピオン酸、酪酸等のモノカルボン酸や、トリメリット酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸や、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等を用いることができる。

【0012】

一方、ポリエステル樹脂(B)のジオール成分として用いる脂肪族ジオール化合物としては、エチレングリコール、1, 3-プロピレンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 6-ヘキサレンジオール等およびこれらのエステル形成性誘導体が例示でき、これらの中でもエチレングリコールが好ましく用いられる。ジオール成分中に占める脂肪族ジオール化合物の割合は70モル%以上、好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上である。更に本発明において、ポリエステル樹脂(B)を製造する際には、本発明の目的を損なわない範囲でブチルアルコール、ヘキシルアルコール、

オクチルアルコール等のモノアルコール類や、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類、環状アセタール骨格を有するジオール成分等を用いることもできる。

【 0 0 1 3 】

ポリエステル樹脂（B）の製造は、公知の方法である直接エステル化法やエステル交換法を適用することができる。ポリエステル樹脂製造時の重縮合触媒としては、公知の三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等のアンチモン化合物、酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム化合物等が例示できるが、本発明のポリエステル系樹脂組成物（D）やそれからなる成形体及び包装容器の黒ずみ低減効果は、アンチモン化合物を使用したポリエステル樹脂に対して適用される。

【 0 0 1 4 】

本発明におけるポリエステル樹脂（B）合成時の触媒として使用するアンチモン化合物の濃度は、ポリエステル樹脂（B）中のアンチモン原子濃度として 5 0 ～ 4 0 0 p p m、好ましくは 7 0 ～ 3 5 0 p p m、さらに好ましくは 1 0 0 ～ 3 0 0 p p mであることが望ましい。アンチモン原子濃度が 5 0 p p m以上であるとポリエステル樹脂の重縮合反応が速やかに進行するために、副生成物の生成を抑制し、さらには反応時間が短縮されるために工業的に非常に有利である。アンチモン原子濃度が 4 0 0 p p m以下であると、アンチモン化合物の還元による金属アンチモンの析出が抑制され、すなわち原料であるポリエステル樹脂の黒ずみが抑制されるために、該ポリエステル樹脂を用いて成形される成形品の商品価値が向上する。

【 0 0 1 5 】

本発明において好ましいポリエステル樹脂を例示すると、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレートーイソフタレート共重合樹脂、ポリエチレンー 1, 4 -シクロヘキサジメチレンーテレフタレート共重合樹脂、ポリエチレンー 2, 6 -ナフタレンジカルボキシレート樹脂、ポリエチレンー 2, 6 -ナフタレンジカルボキシレートーテレフタレート共重合樹脂、ポリエチレンーテレフタレートー 4, 4' -ビフェニルジカルボキシレート樹脂がある。特に好ましいポリエステル樹脂は、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレン

テレフタレート-イソフタレート共重合樹脂である。

【0016】

本発明に用いるポリエステル樹脂（B）は、使用する前にポリマー中の水分率を200ppm以下、好ましくは100ppm以下、さらに好ましくは50ppm以下に乾燥させることが望ましい。本発明で用いるポリエステル樹脂（B）の極限粘度（フェノール／1，1，2，2，-テトラクロロエタン＝60／40質量比混合溶媒中、25℃で測定した値）には、特に制限はないが、通常0.5～2.0dl/g、好ましくは0.6～1.8dl/gであることが望ましい。極限粘度が0.5dl/g以上であるとポリエステル樹脂の分子量が十分に高いために、これを使用して得られるポリエステル系樹脂組成物（D）からなる成形体や包装容器が構造物として必要な機械的性質を発現することができる。

【0017】

本発明において用いるポリアミド樹脂（A）は、メタキシリレンジアミンを70モル％以上含むジアミン成分とアジピン酸を70モル％以上含むジカルボン酸成分とを重合することにより得られるポリアミドであり、好ましくはメタキシリレンジアミンとアジピン酸からなる繰り返し単位を90モル％以上含むポリアミドである。上記のようなモノマー組成及び構造単位を有するポリアミドはポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル樹脂と成形加工性が近似するため、ポリエステル樹脂の加工性を損なわないので有利である。

【0018】

本発明のポリアミド樹脂（A）を構成するジアミン成分には、メタキシリレンジアミンが70モル％以上含まれることが必要であり、90モル％以上含まれるとより好ましい。ジアミン酸成分中のメタキシリレンジアミンが70モル％以上であると、それから得られるポリアミド樹脂は優れたガスバリアー性を発現することができる。メタキシリレンジアミン以外に使用できるジアミンとして、パラキシリレンジアミン、1，3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1，4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、2-メチル-1，5-ペンタンジアミン等が例示できるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 1 9 】

本発明のポリアミド樹脂（A）を構成するジカルボン酸成分中には、アジピン酸が70モル%以上含まれることが必要であり、90モル%以上含まれるとより好ましい。ジカルボン酸成分中のアジピン酸が70モル%以上であると、ガスバリアー性の低下や結晶性の過度の低下を避けることができる。アジピン酸以外に使用できるジカルボン酸として、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等が例示できるが、これらに限定されるものではない。

また、ポリアミド樹脂（A）の重縮合時に分子量調節剤として少量のモノアミン、モノカルボン酸を加えてもよい。

【 0 0 2 0 】

上記のポリアミド樹脂（A）は、溶融重縮合法により製造することができる。例えば、メタキシリレンジアミンとアジピン酸からなるナイロン塩を水の存在下に、加圧状態で昇温し、加えた水および縮合水を除きながら溶融状態で重合させる方法により製造される。また、メタキシリレンジアミンを溶融状態のアジピン酸に直接加えて、常圧下で重縮合する方法によっても製造される。この場合、反応系を均一な液状状態で保つために、メタキシリレンジアミンをアジピン酸に連続的に加え、その間、反応温度が生成するオリゴアミドおよびポリアミドの融点よりも下回らないように反応系を昇温しつつ、重縮合が進められる。

【 0 0 2 1 】

上記のポリアミド樹脂（A）には、溶融成形時の加工安定性を高めるため、あるいはポリアミド樹脂の着色を防止するためにリン化合物が含まれる場合がある。リン化合物としてはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含むリン化合物が好適に使用され、例えば、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム等のリン酸塩、次亜リン酸塩あるいは亜リン酸塩が挙げられる。本発明においては、ポリアミド樹脂（A）にはリン化合物としてアルカリ金属又はアルカリ土類金属の次亜リン酸塩を使用したものがポリアミドの着色防止効果に特に優れるため好ましく用いられる。十分な着色防止効果を得る為には、ポリアミド樹脂の合成時に含有するリン化合物の濃度はポリアミド樹脂中のリン原子濃度として150ppm以上で

ある。

【 0 0 2 2 】

本発明に用いるポリアミド樹脂 (A) の相対粘度 (ポリアミド樹脂 1 g を 9 6 % 硫酸 1 0 0 m l に溶解し、2 5 ° C で測定した値) は 1 . 8 3 ~ 4 . 2 0 、好ましくは 2 . 0 2 ~ 4 . 2 0 、さらに好ましくは 2 . 3 0 ~ 4 . 2 0 である。ポリアミド樹脂 (A) の相対粘度が 1 . 8 3 未満の場合には、本発明のポリエステル系樹脂組成物 (D) から成形体を成形する際に、熔融樹脂の流動性の不安定さから生じる熔融むらが顕著となり成形物の商品価値が低下する。ポリアミド樹脂 (A) の相対粘度が 1 . 8 3 以上であると本発明のポリエステル系樹脂組成物 (D) から得られる成形体の成形性が著しく改善される。

【 0 0 2 3 】

本発明に用いるポリアミド樹脂 (A) は、使用する前に水分率が 0 . 1 0 質量 % 以下、好ましくは 0 . 0 8 質量 % 以下、さらに好ましくは 0 . 0 5 質量 % 以下になるよう乾燥することが望ましい。ポリアミド樹脂 (A) の乾燥は、公知の方法により行うことができる。例えば、ベント付きの押出機でポリアミド樹脂を熔融押出する際にシリンダー内部を真空ポンプにより減圧にすることでポリマー中の水分を除去する方法、ポリアミド樹脂をタンブラー (回転式真空槽) 中に仕込み、減圧下でポリマーの融点以下の温度で加熱して乾燥する方法等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【 0 0 2 4 】

本発明に用いるリン化合物と反応し得る化合物 (C) は、ポリアミド樹脂 (A) に含まれるリン化合物と反応し得る化合物であれば、特に制限は無いが、リン化合物としてアルカリ金属又はアルカリ土類金属の次亜リン酸塩が使用されることが多いことから、好ましくは、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属から選ばれる少なくとも 1 種を含む塩基性化合物であり、更に好ましくは p K b 値が 4 . 5 以上の塩基性化合物である。このような化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、

第三リン酸ナトリウム、等を例示することができるがこれに限定されるわけではなく、二種類以上の化合物を混合使用しても差し支えない。

【 0 0 2 5 】

本発明のポリエステル系樹脂組成物 (D) は、ポリアミド樹脂 (A) とアンチモン原子濃度が 5 0 ~ 4 0 0 p p m となるように調整されたアンチモン化合物を含有するポリエステル樹脂 (B) およびリン化合物と反応し得る化合物 (C) とを溶融混合することで得られる。

該樹脂組成物中に含まれるポリアミド樹脂 (A) の濃度はガスバリアー性の改善及び成形加工の安定性確保を目的として 3 ~ 4 0 質量% とすることが好ましく、更に好ましくは 5 ~ 3 5 質量% である。また、同じくポリエステル樹脂 (B) の濃度は、6 0 ~ 9 7 質量%、好ましくは、6 5 ~ 9 5 質量% である。

【 0 0 2 6 】

本発明ではポリアミド樹脂 (A) に含有するリン化合物の濃度がリン原子濃度として P 1 (p p m)、ポリエステル樹脂 (B) 中のアンチモン原子濃度を B 1 (p p m)、ポリアミド樹脂 (A) の濃度を M 1 (質量%)、ポリエステル樹脂 (B) の濃度を M 2 (質量%) とした時に式 1 の関係を満たす範囲において、ポリアミド樹脂 (A) に含まれるリン化合物のイオン等量を P 2、リン化合物と反応し得る化合物 (C) のイオン等量を C 2 とした時に式 2 の関係を満足するように、リン化合物と反応し得る化合物 (C) を添加することによりアンチモン金属の析出による黒ずみを押さえ、かつガスバリアー性に優れたポリエステル系樹脂組成物 (D) を得ることが可能となる。

【数 3】

$$P 1 \times M 1 / 1 0 0 \times B 1 \times M 2 / 1 0 0 \geq 4 5 0 \quad (式 1)$$

$$C 2 / P 2 \geq 2 \quad (式 2)$$

式中において、

P 1 : ポリアミド樹脂 (A) 中のリン原子濃度 (p p m)

B 1 : ポリエステル樹脂 (B) 中のアンチモン原子濃度 (p p m)

P 2 : ポリアミド樹脂 (A) 中に含まれるリン化合物のイオン等量

C 2 : リン化合物と反応し得る化合物 (C) のイオン等量

【 0 0 2 7 】

また、本発明のポリエステル系樹脂組成物（D）をペレット化した際のペレットの明度は42以上である。明度が42未満の場合には、ポリアミド樹脂（A）を混合したことによる黒ずみ発生の度合いが大きく、外観が黒ずんだ成形体や包装容器となるため好ましくない。

尚、ここでいう明度とは、前記ペレットを篩にかけ、篩目7メッシュを通り抜け、篩目12メッシュでは通り抜け無いサイズのペレットを選別し、この選別されたペレットについて、JIS-K-7105に準じて、反射測定して求められる明度（L値）を表す。明度が低い値を示すほど、黒ずみが大きいものと判断される。

【0028】

また、本発明のポリエステル系樹脂組成物（D）には、本発明の効果を損なわない範囲で、他の樹脂、具体的にはポリエチレンナフタレートやポリブチレンテレフタレート等の他のポリエステル樹脂、ナイロン6やナイロン66等の他のポリアミド樹脂、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン等が配合されていてもよい。また、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリエステル樹脂、および／またはポリアミド樹脂、またはそれらの溶融混合物等のリサイクル樹脂が配合されていてもよい。また、顔料、染料、滑剤、艶消剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、核剤、可塑剤、難燃剤、帯電防止剤、層状ケイ酸塩、コバルト、マンガン及び亜鉛の有機若しくは無機塩、ポリアミド樹脂のゲル化防止剤を加えることもできる。

【0029】

本発明のポリエステル系樹脂組成物（D）の製造は、従来公知の方法により混合、製造することができる。例えば、ポリアミド樹脂（A）とポリエステル樹脂（B）およびリン化合物と反応し得る化合物（C）とをタンブラー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等でドライブレンドした混合物を一軸押出機、二軸押出機、ニーダー等で1回以上溶融混合する方法が挙げられる。また必要に応じて上述の方法にて製造した溶融混合物をさらに固相重合することもできる。

本発明のポリエステル系樹脂組成物（D）を利用した成形体及び包装容器の製造方法は、射出成形機やシート製造装置、フィルム製造装置等を利用して上述の

方法で得た溶融混合物から成形体及び包装容器を製造することができるが、溶融混合物を製造する工程を経ずにポリアミド樹脂（Ａ）とポリエステル樹脂（Ｂ）およびリン化合物と反応し得る化合物（Ｃ）とをドライブレンドしたものから上述の成形機を用いて直接成形体又は包装容器を製造しても良い。本発明のポリエステル系樹脂組成物（Ｄ）、それからなる成形体及び包装容器は上述の方法に限定されること無く従来公知の様々な成形方法を用いて製造することができる。

【 0 0 3 0 】

本発明のポリエステル系樹脂組成物（Ｄ）、それからなる成形体及び包装容器を製造する際の加工温度は特に制限はないが、ポリアミド樹脂（Ａ）およびポリエステル樹脂（Ｂ）が融解する温度よりも高く、かつ成形体及び包装容器が必要な機械的性質を保持できる温度であればよく、例えば 2 4 0 ～ 3 1 0 ℃、好ましくは 2 6 0 ～ 3 0 0 ℃、さらに好ましくは 2 7 0 ～ 2 9 0 ℃である。

【 0 0 3 1 】

本発明のポリエステル系樹脂組成物（Ｄ）を利用してなる成形体及び包装容器は、該ポリエステル系樹脂組成物（Ｄ）からなる層を一層以上備えたものである。成形体及び包装容器の形態は、フィルム及びこれからなる包装袋や蓋、シート及びこれからなるカップやトレイ、ボトル、チューブ等が挙げられる。またその層構成はポリエステル系樹脂組成物（Ｄ）からなる単層構造でも良く、他の樹脂層を積層した多層構造でも良い。

【 0 0 3 2 】

多層構造を有する成形品及び包装容器の例としては、ポリエチレンテレフタレートからなる層とポリエステル系樹脂組成物（Ｄ）からなる層が交互に積層した多層ボトルや、内側からポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン層／接着性ポリオレフィン層／ポリエステル系樹脂組成物（Ｄ）からなる層／接着性ポリオレフィン層／ポリオレフィン層の多層構造を有するシート及びこれからなるトレイやカップ等の包装容器、ポリオレフィン層／接着性樹脂層／ポリエステル系樹脂組成物（Ｄ）からなる層の多層構造を有するフィルム及びこれからなる包装袋等が挙げられるが、これらの例に限定されること無く、本発明のポリエステル系樹脂組成物（Ｄ）は様々な多層構成を有する成形体及び包装容器に利用す

ることができる。

【 0 0 3 3 】

本発明のポリエステル系樹脂組成物（D）を利用してなる成形体及び包装容器はガスバリアー性に優れるポリアミド樹脂（A）を混合することにより、ポリエステル樹脂（B）のみからなる成形体及び包装容器と比較して優れたガスバリアー性を発揮することができ、これらに保存される物品の保存性を高めることが可能となる。なお、該成形体及び包装容器に十分なガスバリアー性を付与するためにはポリエステル系樹脂組成物（D）からなる層の厚みは0.003～5mmの範囲内に設定することが好ましく、更に好ましくは0.01～4.5mmの範囲内である。ポリエステル系樹脂組成物（D）からなる層の厚みを上記の範囲内に設定することで成形体や包装容器に十分なガスバリアー性を付与することが可能となる。

【 0 0 3 4 】

本発明のポリエステル系樹脂組成物（D）は特にボトル形状の成形体のように底面部及び口栓部等、部分的にその厚みが2mmを超えるものに対してその有効性を発揮できる。アンチモンの析出による黒ずみが顕著な材料を上記成形体を使用すると底面部及び口栓部等の厚みが厚い部分が黒ずんだ外観となるため、その商品価値が大幅に低下する。一方、本発明のポリエステル系樹脂組成物（D）を使用した場合はガスバリアー性の改善と共に成形体の部分的な黒ずみを解消することが可能となるため、その商品価値を大きく高めることができる。また、本発明のポリエステル系樹脂組成物（D）からなる層の厚みが比較的薄く設定されるフィルム状の成形体においても、包装容器になる前の製品形態はロール状に巻かれて梱包されたものであり、例えば黒ずみが低減できていない材料を使用するとロール状の製品全体が黒ずんで見えるため、その商品価値は大幅に低下する。それに対して黒ずみが大幅に低減された本発明のポリエステル系樹脂組成物（D）を使用した場合はロール状の製品の外観は良好であり、その商品価値が大きく高められることは明らかである。

【 0 0 3 5 】

更に、近年ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂組成物は、リ

サイクル使用される傾向にあるが、本発明のポリエステル系樹脂組成物（D）では、混合するポリエステル系樹脂として特定のものを選ばずとも、リサイクル処理時に金属触媒の析出が無い為にフィルターの目詰まりが低減され、リサイクル性が優れる。

【 0 0 3 6 】

このようにして得られた成形体及び包装容器は、ガスバリアー性に優れ、かつ黒ずみが少なく外観美麗性に優れたものであり、例えば、炭酸飲料、ジュース、水、牛乳、日本酒、ウイスキー、焼酎、コーヒー、茶、ゼリー飲料、健康飲料等の液体飲料、調味液、ソース、醤油、ドレッシング、液体だし、マヨネーズ、味噌、すり下ろし香辛料等の調味料、ジャム、クリーム、チョコレートペースト等のペースト状食品、液体スープ、煮物、漬物、シチュー等の液体加工食品に代表される液体系食品やそば、うどん、ラーメン等の生麺及びゆで麺、精米、調湿米、無洗米等の調理前の米類や調理された炊飯米、五目飯、赤飯、米粥等の加工米製品類、粉末スープ、だしの素等の粉末調味料等に代表される高水分食品、乾燥野菜、コーヒー豆、コーヒー粉、お茶、穀物を原料としたお菓子等に代表される低水分食品、その他農薬や殺虫剤等の固体状や溶液状の化学薬品、液体及びペースト状の医薬品、化粧水、化粧クリーム、化粧乳液、整髪料、染毛剤、シャンプー、石鹸、洗剤等、種々の物品を収納することができる。

【 0 0 3 7 】

【実施例】

以下、実施例、比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。尚、本実施例及び比較例で採用した評価法は以下の通りである。

【 0 0 3 8 】

評価方法

（１）相対粘度

ポリアミド 1 g を精秤し、96%硫酸 100 ml に 20～30℃で攪拌溶解した。完全に溶解した後、速やかにキャノンフェンスケ型粘度計に溶液 5 ml を取り、25℃の恒温槽中で 10 分間放置後、落下速度（t）を測定した。また、9

6 % 硫酸そのものの落下速度 (t_0) も同様に測定した。 t および t_0 から次式 (イ) により相対粘度を算出した。

$$\text{相対粘度} = t / t_0 \quad \cdots \quad (\text{イ})$$

【 0 0 3 9 】

(2) 水分率 (質量%)

水分率の測定は、三菱化学 (株) 製カールフィッシャー微量水分測定装置 (C A - 0 5 型) および気化装置 (V A - 0 5 型) を用い、融点温度で 3 0 分の気化条件で水分量を定量し、水分率を求めた。

【 0 0 4 0 】

(3) アンチモン原子濃度

ポリエステル樹脂について湿式灰化装置により湿式灰化 (硫酸、硝酸) を行った。灰化試料を用いて原子吸光法によりポリエステル樹脂中のアンチモン原子濃度を定量した。

【 0 0 4 1 】

(4) 明度

成形体及び包装容器の黒ずみ変化を測定する尺度として、明度 (L 値) を測定した。二軸混練押出し機により成形、ペレット化したもののうち、篩目 7 メッシュを通り抜け、篩目 1 2 メッシュを通らないものについて、J I S - K - 7 1 0 5 に準じて、反射測定により明度 (L 値) を測定した。ペレットの明度が低い値を示すほど、黒ずみが大きいものと判断される。明度の測定装置は、日本電色工業社製の色差測定装置 (型式: Z - II OPTICAL SENSOR) を使用した。又、フィルムについては、J I S - K - 7 1 0 5 に準じて、透過測定により明度 (L 値) を測定した。明度の測定装置は、日本電色工業社製の色差・濁度測定装置 (型式: C O H - 3 0 0 A) を使用した。

【 0 0 4 2 】

(5) 酸素透過係数

延伸フィルムについて、2 3 ℃、相対湿度 6 0 % 雰囲気下にて、A S T M D 3 9 8 5 に準じて測定した。測定は、モダンコントロールズ社製、O X - T R A N 1 0 / 5 0 A を使用した。

【0043】

実施例 1

アジピン酸とメタキシリレンジアミンを原料とし、リン原子濃度が 325 ppm となるように次亜リン酸ナトリウムを使用して重合させて得られたポリアミド MXD6（以下、PA1と略す。水分率：0.03質量%、相対粘度：2.79）と、ポリエステル樹脂としてポリエチレンテレフタレート（以下、PET1と略す。MPIポリエステルインダストリ（株）製、グレード：GS080A、アンチモン原子濃度：230 ppm）の乾燥したペレットをブレンド比（PA1/PET1、質量比）が 20/80 となるように用意し、更に水酸化カルシウム（和光純薬（株）製 特級 純度 96%）を PA1 及び PET1 の総量に対して、1000 ppm となるように添加し、タンブラーにより混合した。

この混合物を、二軸混練押出し機（東芝機械（株）製 TEM37BS）を用い、シリンダー温度 270～280℃、スクリュウ回転数 100 rpm、押し出し速度 15 Kg/hr、ベントは真空ポンプにより減圧として、押出し成形を行い、ペレタイザー（いすゞ化工機（株）製 SCF-150）によりペレット化した。得られたペレットの明度を表 1 に示す。

【0044】

更に、上記ペレットを減圧乾燥機にて 150℃、5 hr 減圧乾燥した後に、無延伸及び延伸フィルムを成形した。

無延伸フィルムは、単軸のフルフライトタイプのスクリュウを有し、T型ヘッドを装備した押出し機（ラボプラストミル（株）東洋精機製）を用い、シリンダー温度 265～280℃、冷却ロール温度 70℃にてフィルム成形した。

更に、この無延伸フィルムを二軸延伸機（東洋精機（株）製）にて、延伸倍率 3.5×3.5、延伸予熱温度 100℃、予熱時間 30 秒でテンター法により同時二軸延伸を行い、240℃にて熱固定して延伸フィルムを得た。

得られた延伸フィルムの酸素透過係数を表 1 に示す。

【0045】

実施例 2

水酸化カルシウムの添加量を、ポリアミド樹脂及びポリエステル樹脂の総量に

対して、311ppmとした以外は実施例1と同様にして、ペレットおよびフィルムを得た。ペレットの明度および延伸フィルムの酸素透過係数を表2に示す。

【0046】

実施例3

水酸化カルシウムの添加量を、ポリアミド樹脂及びポリエステル樹脂の総量に対して、466ppmとした以外は実施例1と同様にして、ペレットおよびフィルムを得た。ペレットの明度および延伸フィルムの酸素透過係数を表2に示す。

【0047】

比較例1

水酸化カルシウムを添加しないこと以外は実施例1と同様にして、ペレットおよびフィルムを得た。ペレットの明度および延伸フィルムの酸素透過係数を表1に示す。

【0048】

比較例2

水酸化カルシウムの代わりに炭酸水素ナトリウム（和光純薬（株）製 特級純度96%）を、ポリアミド樹脂及びポリエステル樹脂の総量に対して1000ppmとなるように添加した以外は実施例1と同様にして、ペレットおよびフィルムを得た。ペレットの明度および延伸フィルムの酸素透過係数を表1に示す。

【0049】

比較例3

水酸化カルシウムの添加量を、ポリアミド樹脂及びポリエステル樹脂の総量に対して、156ppmとした以外は実施例1と同様にして、ペレットおよびフィルムを得た。ペレットの明度および延伸フィルムの酸素透過係数を表2に示す。

【0050】

【表 1】

実施例番号	実施例 1	比較例 1	比較例 2
ポリアミド樹脂 (PA1)			
含有量 (M1、質量%)	20	20	20
リン原子濃度 (P1、ppm)	325	325	325
ポリエステル樹脂 (PET1)			
含有量 (M2、質量%)	80	80	80
アンチモン原子濃度 (B1、ppm)	230	230	230
アルカリ添加量			
水酸化カルシウム (ppm)	1000	0	0
炭酸水素ナトリウム (ppm)	0	0	1000
ペレットの明度	53	28	32
ペレットの外観	黒ずみ無し	黒ずみ有り	黒ずみ有り
延伸フィルムの酸素透過係数 (cc・mm/m ² ・day・atm)	0.27	0.27	—

【 0 0 5 1 】

【表 2】

実施例番号	実施例 2	実施例 3	比較例 3
ポリアミド樹脂 (PA1)			
含有量 (M1、質量%)	20	20	20
リン原子濃度 (P1、ppm)	325	325	325
ポリエステル樹脂 (PET1)			
含有量 (M2、質量%)	80	80	80
アンチモン原子濃度 (B1、ppm)	230	230	230
アルカリ添加量			
水酸化カルシウム (ppm)	311	466	156
ペレットの明度	43	54	39
ペレットの外観	黒ずみ無し	黒ずみ無し	黒ずみ有り
延伸フィルムの酸素透過係数 (cc・mm/m ² ・day・atm)	0.28	0.28	0.27

【 0 0 5 2 】

以上の実施例から明らかなように、発明の詳細な説明に示したようにポリアミド樹脂中に含まれるリン化合物と反応し得るアルカリ化合物である水酸化カルシウムを適度な濃度以上添加した実施例 1～3 にあっては、比較例 1 に示したアルカリ化合物無添加の例と比較してガスバリアー性は同等であるものの、ポリエステル樹脂中のアンチモン原子の析出による黒ずみの発生が抑制されており、外観

が改善されその商品価値は高いものであった。

【 0 0 5 3 】

一方、ポリアミド樹脂中に含まれるリン化合物と反応し得るアルカリ化合物である水酸化カルシウムの添加量が適正ではない比較例 3 及びアルカリ化合物の種類を変えて炭酸水素ナトリウムとした比較例 2 では、ポリエステル樹脂中のアンチモン原子の析出による黒ずみが発生しており、外観が悪化していた。

【 0 0 5 4 】

【発明の効果】

本発明のポリアミド樹脂とポリエステル樹脂とを溶融混合して得られるポリエステル系樹脂組成物、それからなる成形体及び包装容器は、優れたガスバリア性を有し、かつ黒ずみを抑制した外観特性に優れるものであり、従来のもの以上にその商品価値は高く、工業的に優れたものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ガスバリアー性に優れ、かつ黒ずみの防止の増加を抑制した芳香族ポリエステル樹脂とポリアミド樹脂との混合樹脂からなるポリエステル系樹脂組成物、それを成形して得られる成形体及び包装容器を提供する。

【解決手段】 メタキシリレンジアミンおよびアジピン酸を主成分とし、且つリン化合物を含むポリアミド樹脂（A）と、アンチモン化合物をアンチモン原子濃度として50～400ppm含むポリエステル樹脂（B）、およびポリアミド樹脂（A）中に含まれるリン化合物と反応し得る化合物（C）を熔融混合してなるポリエステル系樹脂組成物（D）であって、ポリアミド樹脂（A）とポリエステル樹脂（B）が特定割合で配合され、且つリン濃度、アンチモン濃度等が特定の条件を満たすことを特徴とするポリエステル系樹脂組成物。

【選択図】 無

特 2 0 0 2 - 2 7 0 3 8 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 7 0 3 8 2
受付番号	5 0 2 0 1 3 8 8 8 0 8
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 9 月 1 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年 9月17日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 4 6 6]

1. 変更年月日	1 9 9 4 年 7 月 2 6 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号
氏 名	三菱瓦斯化学株式会社